

УДК 675: 532.744

Н. М. РЕЗАНОВА, М. В. ЦЕБРЕНКО, І. А. МЕЛЬНИК, А. В. КОРШУН

Київський національний університет технологій та дизайну

**РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВУ ПЛАСТИФІКОВАНОГО
ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ**

Показано, що пластифікований гліцерином полівініловий спирт є термопластичним полімером. Досліджено вплив добавок гліцерину на закономірності течії його розплаву. Встановлено, що зі збільшенням концентрації пластифікатора до 15,0 мас. % характер течії розплаву наближається до ньютонівського, зсувова в'язкість зменшується майже в три рази, а еластичність – практично не змінюється. Здатність до поздовжнього деформування погіршується, але вона є достатньою для переробки розплаву пластифікованого ПВС на існуючому технологічному обладнанні.

Ключові слова: полівініловий спирт, гліцерин, розплав, в'язкість, еластичність.

За останні десятиліття промисловість синтетичних волокон зазнала бурхливого розвитку. Створені унікальні за властивостями види волокон та принципово нові процеси їх формування. Так, використання сумішей полімерів відкрило простий і ефективний метод одержання волокон малого діаметру (від декількох до десятих часток мікрометру) – ультратонких синтетичних волокон. Такі волокна не гладенькі, як звичайні синтетичні, а об'ємні, м'які, мають приємний гриф, вовно- та бавовноподібність без спеціальних прийомів текстурування та надання звитості. У них немає аналогів навіть серед натуральних волокон, і вони не можуть бути сформовані за класичними технологіями [1].

Об'єкти та методи дослідження

Волокноутворення одного полімеру суміші в середовищі іншого (матричного) – це принципово новий процес, коли кількість філаментів нитки не визначається числом отворів у фільтрі. На відміну від традиційних методів формування хімічних волокон, пучок із десятків і сотень тисяч мікрОВОЛОКОН утворюється при продавлюванні розплаву суміші полімерів через один отвір. При цьому число мікрОВОЛОКОН, їх діаметри, структура поверхні, гігроскопічність та механічні показники визначаються, перш за все, властивостями компонентів суміші. Комплексна нитка із надтонких волокон, чітко орієнтованих в напрямку екструзії, одержується після екстракції полімеру дисперсійного середовища із композиційної нитки (екструдату). Таким чином, важливою стадією технологічного процесу є видалення матричного компоненту із композиційної нитки (плівки) розчинником, інертним по відношенню до волокноутворюючого полімеру. Важливим є застосування дешевої, доступної, нетоксичної речовини, що не потребує особливих заходів безпеки при роботі з нею. У раніше виконаних дослідженнях як матричний компонент використовували співполіаміди. Процес екстракції при цьому здійснювали спирто-водною сумішшю, що відносить виробництво до категорії вибухо- і пожежонебезпечних [1].

Враховуючи, що промисловістю випускаються багатотонажні водорозчинні полімери, як матричний компонент доцільно було вибрати полівініловий спирт (ПВС). Він є високополярним полімером, що має в кожному елементарному ланцюгу макромолекули гідроксильну функціональну групу, а також залишкові ацетатні групи. Хімічна будова ПВС безперечно впливатиме на мікро- і макрореологічні процеси в розплавах сумішей полімерів. Заміна співполіаміду на ПВС є також економічно обґрунтованою та важливою з точки зору розробки екологічно чистих технологій.

Відомо, що на фізико-хімічні властивості полівінілового спирту впливає ступінь омилення полівінілацетату, в процесі якого одержують ПВС. Присутність всього 1,0 % ацетатних груп в ланцюгах

макромолекул знижує кристалічність та підвищує розчинність ПВС. Температура його плавлення залежить від співвідношення аморфної та кристалічної фаз, кількості і характеру розподілу ацетатних груп. Останні ослаблюють внутрішні та міжмолекулярні водневі зв'язки, які існують між гідроксильними групами і значно знижують температуру плавлення. Розчинність полівінілового спирту у воді залежить від молекулярної маси та ступеню омилення, причому другий фактор є визначальним. Так, ПВС із ступенем гідролізу 99,7 % розчиняється у воді тільки при нагріванні до 80 °С. Найкраще розчиняється в холодній воді ПВС, який містить (11÷13) % ацетатних груп. При збільшенні концентрації неомилених груп (-ОСОСН₃-) до (30÷35) % ПВС повністю втрачає здатність розчинятися у холодній і гарячій воді, а розчиняється лише у спирто-водній суміші [2].

Виходячи з цього, для досліджень були вибрані зразки полівінілового спирту фірми «Kuraray Co.Ltd» марок «Moviol 18-88» та «Moviol 4-88», властивості яких наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Характеристики полівінілового спирту

| № | Назва показника | Марка ПВС | |
|---|---|----------------------|-------------|
| | | Moviol 18-88 | Moviol 4-88 |
| 1 | Зовнішній вигляд | Тонкий білий порошок | |
| 2 | Вязкість 4%-ного водного розчину при 20°C, мПа·с | 16,5 ÷ 19,5 | 3,5 ÷ 4,4 |
| 3 | Ступінь гідролізу, % | 86,7 ÷ 88,7 | 86,7 ÷ 88,7 |
| 4 | Вміст летких сполук, % | 5,0 | 5,0 |
| 5 | Вміст золи, в перерахунку на Na ₂ O, % | 0,5 | 0,5 |

Переробку полімерів у волокна, плівки тощо здійснюють із в'язко-текучого стану – з розплаву або розчину. Через близькість температур текучості і деструкції ПВС, його в основному переробляють із водних розчинів. Проблему, пов'язану з термодеструкцією полімеру, вирішують шляхом введення пластифікаторів, якими можуть бути різні речовини, що містять полярні групи (-ОН, -COОН, -NH тощо). Останні вступають у взаємодію з гідроксильними групами ланцюгів ПВС, утворюючи водневі зв'язки. Найбільш ефективними є гліколі, а також гліцерин. Сумісність ПВС з пластифікатором збільшується зі зменшенням молекулярної маси останнього. Виходячи з вище зазначеного, як пластифікатор вибрали просту доступну речовину – гліцерин, який вводили в кількості 5; 10; 15 мас. %. Зразки сушили у вакуумній сушильній шафі при температурі 80 ± 5 °С до вмісту летких 0,005 мас.%. В'язкість (η) розплавів вивчали методом капілярної віскозиметрії за допомогою мікровіскозиметра МВ-2 в діапазоні напруг зсуву (τ) (0,1÷5,69)·10⁴Па при температурі 190 °С.

Обробку результатів проводили, використовуючи загальноприйняті методи з урахуванням поправки Рабіновича - Вайссенберга при побудові істинних кривих течії. Режим течії «п» визначали за тангенсом кута нахилу дотичної до осі абсцис в даній точці кривої течії [3]. Еластичні властивості розплавів оцінювали як співвідношення діаметрів екструдатів пластифікованого ПВС та капіляра мікровіскозиметра (В). Здатність розплаву до поздовжнього деформування характеризували величиною максимальної фільєрної витяжки Φ_{\max} , яку розраховували як відношення швидкості прийому струменя розплаву до швидкості його витікання з фільєри.

Постановка завдання

Виконані раніше наукові дослідження дозволили сформулювати вимоги до характеристик волокнуотворюючого і матричного полімерів з метою одержання ультратонких волокон. Змішують термодинамічно несумісні полімери, що здатні до оптимальної взаємодії у міжфазному шарі, мають в умовах переробки співвідношення в'язкостей і еластичностей близьке до одиниці, плавляться і переходять у в'язко-текучий стан без деструкції та хімічної взаємодії. Звідси витікає необхідність вивчення закономірностей течії розплавів пластифікованих зразків ПВС з метою встановлення взаємозв'язку між реологічними властивостями розплаву та технологічними параметрами формування волокон.

Мета роботи – дослідження впливу концентрації гліцерину на реологічні властивості полівінілового спирту та здатність його до переробки.

Результати та їх обговорення

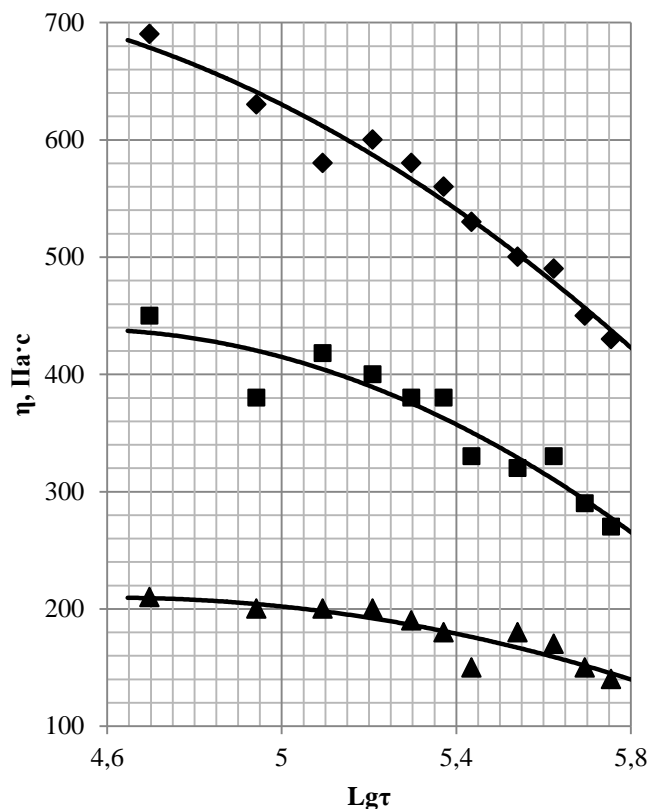
Одержані експериментальні результати показали, що при введенні (5÷15) мас. % гліцерину зразки обох марок ПВС плавляться без термодеструкції і переходять у в'язкотекучий стан при 190 °С. Проте, полімер марки «Moviol 18-88» не деформується в струмінь в дослідженому діапазоні напруг зсуву, навіть при підвищенні температури до 220°С, через дуже високу в'язкість розплаву. Концентрація пластифікатора суттєво впливає на реологічні властивості ПВС марки «Moviol 4-88» (табл. 2).

Таблиця 2. Вплив концентрації гліцерину на реологічні властивості полівінілового спирту
(авторська розробка)

| Вміст гліцерину, мас % | η , Па·с при $\tau \cdot 10^{-4}$ Па | | | n | $\Phi_{\text{макс}}$, % | В |
|---------------------------|---|------|------|-----|--------------------------|-----|
| | 5,69 | 4,17 | 1,62 | | | |
| 5,0 | 430 | 500 | 600 | 1,4 | 23500 | 1,2 |
| 10,0 | 270 | 320 | 400 | 1,3 | 10000 | 1,2 |
| 15,0 | 140 | 170 | 200 | 1,2 | 6200 | 1,2 |

При збільшенні вмісту гліцерину η розплаву падає \sim в 3 рази при всіх напругах зсуву. Розплави пластифікованого полівінілового спирту є типовими неньютонівськими рідинами. При цьому вплив швидкості деформації на ефективну в'язкість зменшується з ростом концентрації пластифікатора, про що свідчить падіння величини показника «n», який характеризує ступінь відхилення від ньютонівського механізму течії. На кривих залежності $\eta = f(\dot{\gamma})$ «структурна» ділянка стає похилішою при збільшенні вмісту гліцерину (рис.). Це є закономірним, оскільки відомо, що пластифікація ПВС відбувається за внутрішньопачковим механізмом, тобто йде руйнування надмолекулярної структури полімеру, що наближає режим його течії до режиму ньютонівської рідини.

Важлива особливість розплавів полімерів – висока еластичність, яка обумовлена накопиченням пружних деформацій, що є наслідком зміни взаємного розташування сегментів макромолекул при їх течії. Пружність суттєво впливає на здатність розплаву до переробки та збереження форми виробами. По виході розплаву із формувального отвору високоеластичні деформації релаксують, що призводить до збільшення поперечного перетину екструдату в порівнянні з розмірами насадки. Виконані дослідження показали, що концентрація гліцерину практично не впливає на розбухання екструдату (В) пластифікованого ПВС (табл. 2).



Криві залежності в'язкості розплаву від напруги зсуву для пластифікованого ПВС. Вміст гліцерину, мас. %: 5,0 (♦); 10,0 (■); 15,0 (▲) (авторська розробка)

Здатність розплавів до поздовжнього деформування, визначена за величиною максимальної фільтрної витяжки, різко падає при збільшенні вмісту гліцерину до 15,0 мас. % (табл. 2). Погіршення прядомості обумовлене зменшенням міцності струменя розплаву внаслідок падіння зсувової в'язкості. Одержані результати свідчать, що пластифікований полімер може перероблятися через розплав на традиційному екструзійному обладнанні. Виконані дослідження показали, що пластифікований ПВС розчиняється в холодній та гарячій воді. Концентрація гліцерину практично не впливає на його розчинність.

Висновки

Таким чином, виконані дослідження показали ефективність вибраного підходу пластифікації полівінілового спирту з метою переробки його через розплав та використання як матричного полімеру для одержання поліпропіленових мікрОВОЛОКОН. Встановлено, що зміна концентрації гліцерину є дієвим чинником регулювання реологічних властивостей полівінілового спирту.

Зсувова в'язкість зменшується майже в три рази при збільшенні концентрації добавки з 5,0 до 15,0 мас.%, а його еластичність не змінюється. Характер течії розплаву підпорядковується степеневому закону, з ростом вмісту пластифікатора ступінь відхилення від ньютонівського механізму течії зменшується. Прядомість розплаву модифікованого ПВС погіршується, внаслідок зменшення міцності струменя розплаву. Показано, що розчинність пластифікованих зразків ПВС зберігається на рівні вихідного полімеру.

Виконані дослідження показали, що частково омилений пластифікований полівініловий спирт може бути перероблений через розплав в суміші з поліпропіленом на традиційному екструзійному обладнанні, що дозволить використовувати його як водорозчинний матричний компонент замість спирторозчинного співполіаміду.

Список використаної літератури

1. Глубіш П.А., Ірклєй В.М., Клейнер Ю.Я., Резанова Н.М., Цебрєнко М.В., Кернер С.М., Омєльченко В.Д., Турчанєнко Ю.Т Високотехнологічні, конкурентоспроможні екологічно орієнтовані волокнисті матеріали та вироби з них . – К.: Арістей, 2007. – 263 с.
2. Розєнберг М.Э. Полимеры на основе винилацетата. – М.: Химия, 1983. – 176 с.
3. Конюх И.В., Виноградов Г.В., Константинов А.А. Реология полимеров. Микровискозиметр для расплавов полимеров // Пластмассы. – 1963. – №10. – С. 45–47.

Стаття надійшла до редакції 17.10.2012

Реологические свойства расплава пластифицированного поливинилового спирта

Резанова Н.М., Цебрєнко М.В., Мельник И.А., Коршун А.В.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Показано, что пластифицированный глицерином поливиниловый спирт – это термопластичный полимер. Исследовано влияние добавок глицерина на закономерности течения его расплава. Установлено, что с увеличением концентрации пластификатора до 15,0 мас. % характер течения расплава приближается к ньютоновскому, сдвиговая вязкость уменьшается почти в три раза, а эластичность – практически не изменяется. Способность к продольному деформированию ухудшается, но она является достаточной для переработки расплава пластифицированного ПВС на существующем технологическом оборудовании.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, глицерин, расплав, вязкость, эластичность.

Rheological properties of melt of plasticized polyvinylalcohol

Rezanova N., Tsebrenko M., Melnik I., Korshun A.

Kyiv National University of Technologies and Design

It has been shown that plasticized by glycerin polyvinylalcohol (PVA) is thermoplast. Influence of the glycerin additive on regularities of flowing of polyvinylalcohol melt has been investigated. It has been found that at increasing of the plasticized to 15,0 wt. % character of PVC melt flowing approaches to newtonian regime. Shear viscosity decreases almost in three times. The elasticity of PVC plasticized in not changed. Ability for longitudinal deformation get worses but it is sufficient for processing of PVA plasticized melt with using of the modern equipment.

Keywords: polyvinylalcohol, glycerin, melt, viscosity, elasticity.